

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5341911号
(P5341911)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日(2013.8.16)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 10/12 (2006.01)	HO 1 M 2/16 F
	HO 1 M 2/16 P
	HO 1 M 2/16 N
	HO 1 M 10/12 K

請求項の数 15 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-538110 (P2010-538110)	(73) 特許権者	508007684
(86) (22) 出願日	平成20年12月10日(2008.12.10)		ビー エイチ グラットフェルター カン
(65) 公表番号	特表2011-507191 (P2011-507191A)		パニー
(43) 公表日	平成23年3月3日(2011.3.3)		アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 17
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/086159		401 ヨーク, サウス ジョージ スト
(87) 国際公開番号	W02009/076401		リート 96, スート 500
(87) 国際公開日	平成21年6月18日(2009.6.18)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成23年10月25日(2011.10.25)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	61/007,082	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成19年12月11日(2007.12.11)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バッテリーセパレーター構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸 - 鉛バッテリー中での使用のための多層複合材シートであって、
 a) 紙又はグラスファイバーマットを含む基層；
 b) 該基層の第1表面に、ばらばらの接着剤粒子により結合した、重合体ナノファイバ
 ーの層；及び
 c) 該基層の反対側に、該ナノファイバの層の表面にばらばらの接着剤粒子により結
 合したスクリム層、
 を含む複合材シート。

【請求項2】

該ナノファイバの直径が40nm～1000nmの範囲である、請求項1に記載の複
 合材シート。

【請求項3】

該ナノファイバの直径が100nm～400nmの範囲である、請求項1又は2に記
 載の複合材シート。

【請求項4】

該重合体ナノファイバの層が200nm～2000nmの範囲の平均厚さを持つ、請
 求項1～3の何れか1項に記載の複合材シート。

【請求項5】

該重合体ナノファイバの層が800nm～2000nmの範囲の平均厚さを持つ、請

求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の複合材シート。

【請求項 6】

該重合体ナノファイバーの層が 100 nm ~ 500 nm の範囲の平均孔直径を持つ、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の複合材シート。

【請求項 7】

該基層が紙を含む、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の複合材シート。

【請求項 8】

b) 及び c) における接着剤粒子の各々がホットメルト接着剤粒子である、請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の複合材シート。

【請求項 9】

該基層がグラスファイバーマットを含む、請求項 1 ~ 6 及び 8 の何れか 1 項に記載の複合材シート。

【請求項 10】

該グラスファイバーマットが珪酸ガラスファイバーを含む、請求項 9 に記載の複合材シート。

【請求項 11】

該グラスファイバーマットが、その中に分散した硫酸塩及びコロイダルシリカを含む、請求項 9 又は 10 に記載の複合材シート。

【請求項 12】

該グラスファイバーマットが、バッテリー電解液中への浸漬後厚さ方向に膨張し得る圧縮マットである、請求項 9 ~ 11 の何れか 1 項に記載の複合材シート。

【請求項 13】

酸 - 鉛バッテリーのための板集成体であって、該集成体は、鉛酸化物を含む第1及び第2の層により夫々被覆された第1及び第2の互いに反対側である表面を持つ鉛板を含み、該第1及び第2の層は夫々第1及び第2の多層複合材シートと接触しており、各々の複合材シートは、

a) 紙基層；

b) 該紙基層の第1表面にばらばらの接着剤粒子により結合した重合体ナノファイバーの層；及び

c) 該紙基層の反対側に、該ナノファイバーの層の表面にばらばらの接着剤粒子により結合したスクリム層、を含み、

該板の第1及び第2層の各々は、夫々が、該多層複合材シートの第1表面の反対側の第2表面において、第1及び第2の該多層複合材シートの紙基層に隣接し且つ結合されており、そして、該第1及び第2多層複合材シートは、該鉛板を3つの側面で囲むように互いに接着されている、

板集成体。

【請求項 14】

鉛 - 酸バッテリーのための板集成体であって、該板集成体は、鉛酸化物を含む第1及び第2の層により夫々被覆された第1及び第2の互いに反対側である表面を持つ鉛板を含み、該第1及び第2の層の少なくとも一方は多層複合材シートと接触しており、該複合材シートは、

a) グラスファイバーマット基層；

b) 該グラスファイバーマット基層の第1表面にばらばらの接着剤粒子により結合した重合体ナノファイバーの層；及び

c) 該グラスファイバーマット基層の反対側に、該ナノファイバーの層の表面にばらばらの接着剤粒子により結合したスクリム層、を含み、

該板の第1及び第2層の少なくとも一方は、該多層複合材シートの第1表面の反対側の第2表面において、該多層複合材シートのグラスファイバーマット基層に隣接している、

板集成体。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

該第1及び第2の層は、夫々第1及び第2の多層複合材シートと接触していり；

該板の第1及び第2層の各々は、夫々が、該多層複合材シートの第1表面の反対側の第2表面において、第1及び第2の該多層複合材シートのグラスファイバーマット基層に隣接しており、そして、該第1及び第2多層複合材シートは、該鉛板を3つの側面で囲むように互いに接着されている、請求項14に記載の板集成体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バッテリーセパレーター構造物に関する。

【背景技術】

【0002】

鉛-酸電池は、鉛格子(grid)に酸化鉛(PbO)の水性ペーストを塗布し、次いで該格子を乾燥することにより調製される鉛板を含む。ある方法、例えば連続注型(continuous casting)法、では、該酸化鉛は、該板が乾燥される間ペースト化紙(pasting paper)により正しい位置に保持される。他の方法、例えば突き出し注型(strip casting)法、では、ペースト化紙は必要とされない。

【0003】

乾燥後、6モルの硫酸溶液中に浸漬した状態で該板に電荷を適用することにより該板は「成形され」("formed")、陽極板及び陰極板の創出をもたらす。新しい製造方法は、該ペーストへの膨張材料(expander material)(粉状硫酸塩)の添加による陰極板の製造を含み、それにより該板を成形する必要性を除く。どちらの場合も、セパレーターが、次いで、反対の極性の板の間に挿入され、物理的にそれらを隔離する。該セパレーターの第1の目的は、反対の電荷を持つ板間をブリッジングする粒子、による短絡を防止することである。該セパレーターが適用された後、背中合わせに(oppositely)一対にされた板は、バッテリーハウジングのセル中に置かれ、電解液(希硫酸)が添加され、覆いが付けられる。該ペースト化紙(在る場合)は、典型的には、該電解液との接触により、経時的に崩壊する。

【0004】

典型的なセパレーターは、グラスファイバーのマットである。該マットは、板間をブリッジングする粒子、を防止するという意味でバリアーとして機能せねばならないが、それは、板間での溶液中のイオンの移動を過度に妨げてはならず、そうしないと性能低下を来たす。後者の性質は、比較的解放的な、多孔質マットの使用を奨励するが、その場合、粒子ブリッジングを防止するためマットをより厚くすることが必要かもしれない。常用のセパレーターは、全体の厚さが4 - 6 mm (0.157 - 0.236インチ)である。これは、バッテリー中の付加容積(additional volume)を減らし、電解質を排除する。これは、イオン交換に利用できる硫酸の量の低下により、能力及び放電速度についてのバッテリー性能を制限する。また、物理的により小さいサイズのバッテリーへの志向は、これらの大きい常用のセパレーターを、理想より劣るものとする、

【0005】

ある種のバッテリーでは、該グラスマットセパレーターは、板間の本質的に全部の空間を満たすが、本質的に遊離の酸が存在しないように硫酸電解液を吸収している、いわゆる「吸収性(absorptive)グラスマット」であり得る。そのようなバッテリーは、遊離の液体酸が漏れるおそれ無しに、倒立して又は横置きにして使用され得る。常用のセパレーターに適用される問題、即ち厚さは最小限とするが、しかし目的に反する粒子ブリッジングは防止する、というような多くの問題が、吸収性グラスマットにも適用される。

かくて、酸-鉛バッテリーの、これらの又は他の現状の制限を扱う、バッテリー板を隔離するための方法及び装置は、商業的に有利であろう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

改良されたバッテリーセパレーターの提供。

【課題を解決するための手段】

【0007】

1 態様において、本発明は、酸 - 鉛バッテリー中での使用のための多層複合材シートを提供する。該シートは、

a) 紙又はグラスファイバーマットを含む基層；

b) 該基層の第1表面に、ばらばらの(discrete)接着剤粒子により結合した、重合体ナノファイバーの層；及び

c) 該基層の反対側に、該ナノファイバーの層の表面にばらばらの接着剤粒子により結合したスクリム(scrim)層、を含む。

10

【0008】

他の態様において、本発明は、酸 - 鉛バッテリーのための板集成体を提供する。該集成体は、鉛酸化物を含む第1及び第2の層により夫々被覆された第1及び第2の互いに反対側である(opposing)表面を持つ鉛板を含み、該第1及び第2の層は夫々第1及び第2の多層複合材シートと接触しており、各々の複合材シートは、

a) 紙基層；

b) 該紙基層の第1表面にばらばらの接着剤粒子により結合した重合体ナノファイバーの層；及び

c) 該紙基層の反対側に、該ナノファイバーの層の表面にばらばらの接着剤粒子により結合したスクリム層、を含み、

20

該板の第1及び第2層の各々は、夫々が、該多層複合材シートの第1表面の反対側の第2表面において、第1及び第2の該多層複合材シートの紙基層に隣接し且つ結合されており、そして、該第1及び第2多層複合材シートは、該鉛板を3つの側面で囲むように互いに接着されている。

【0009】

更に他の態様において、本発明は鉛 - 酸バッテリーのための板集成体を提供する。該板集成体は、鉛酸化物を含む第1及び第2の層により夫々被覆された第1及び第2の互いに反対側である表面を持つ鉛板を含み、該第1及び第2の層の少なくとも一方は多層複合材シートと接触しており、該複合材シートは、

a) グラスファイバーマット基層；

b) 該グラスファイバーマット基層の第1表面にばらばらの接着剤粒子により結合した重合体ナノファイバーの層；及び

c) 該グラスファイバーマット基層の反対側に、該ナノファイバーの層の表面にばらばらの接着剤粒子により結合したスクリム層、を含み、

30

該板の第1及び第2層の少なくとも一方は、該多層複合材シートの第1表面の反対側の第2表面において、該多層複合材シートのグラスファイバーマット基層に隣接している。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1 a】本発明のバッテリーセパレーターとしての使用のために適した多層複合材シートの略図である。

40

【0011】

【図1 b】本発明の多層複合材シートを製造するのに適した装置の略図である。

【0012】

【図2】本発明の多層複合材シートをつくるのに適した紙の顕微鏡写真である。

【0013】

【図3】本発明の多層複合材シートをつくるのに適したナノファイバー層ウエブの顕微鏡写真である。

【0014】

【図4】図3のナノファイバー層ウエブの、拡大した顕微鏡写真である。

【0015】

50

【図5】本発明の多層複合シートを使用したバッテリー板の横断面略図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明は図面と関連して記述され、同じ数字は同じ形を示す。図面は、本発明のある非限定的な実施態様を描く。図1a、1b及び5は縮尺するものではなく、そして、工作図としてかなうことを意図していない。

【0017】

本発明は、図1aで概略示されるように、バッテリーセパレーターとしての使用に適した多層複合材シートを提供する。ある実施態様において、該シートは、ここで議論されるように、組み合わされたバッテリーペースト化紙/セパレーターとして使用され得る。該シートは、10で一般に示されるように、繊維状層12を含み、12の上には非導電性重合体ナノファイバー層14があり、14の上には順番に重合体スクリム層16がある。接着剤のばらばらの粒子18は、ナノファイバー層14を該紙層及びスクリム層の両方に接着し、それにより該3つの層を一体化し複合材シートを形成する。この特別の実施態様において、該接着剤は、所定の接着剤粒子が同時に3つの層の全てに直接接触し得るように、該ナノファイバー層を透過する。しかし、幾らかの接着剤粒子が該紙及びナノファイバー層に互いに接着し、一方その外の粒子は該ナノファイバー層を該スクリム層に接着することも又適切である。

【0018】

繊維状層12は、バッテリーペースト化目的に通常使用される任意の品質の紙であり得る。適切な紙の生産者は、Glatfelter, Crystex, MB Papers及びPuricoを含む。該紙は、ペースト化紙の通常の機能、即ちそれが調製中において酸化鉛スラリーの該板への良好な接着を可能にすること、にかなう。

【0019】

ナノファイバー層14は、該電解液に対して容易に透過性であるが、該バッテリー中に存在し得る鉛化合物の粒子に対しては本質的に非透過性である。かくて、該ナノファイバー層は、セパレーターとして機能し、そのような粒子が該板間にブリッジを形成し該バッテリーを短絡すること、を妨げる。

【0020】

該ナノファイバーの直径は、典型的には少なくとも40nm、より典型的には少なくとも100nmである。該直径は、典型的には1000nmまで、より典型的には700nmまで、最も典型的には400nmまで、である。該ナノファイバー層の厚さは、一般に5000nmまで、又は3000nmまでである。その厚さは、平均値として、典型的には少なくとも200nm、又は少なくとも500nm、又は少なくとも1000nm、最も典型的には約2000nmである。該層の平均孔直径は、典型的には1000nmまで、より典型的には500nmまで、である。該孔は、直径平均値として、通常少なくとも100nmである。適切なナノファイバー材料は、典型的には合成重合体であり、該電解液に対し化学的に抵抗性の重合体を含む。これらは、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、及び、エチレン及び/又はプロピレンとアルファオレフィンとの共重合体、を含む。

【0021】

スクリム層16は、ナノファイバーウェブのための支持を提供し、硫酸に対し化学的に抵抗性の非導電性材料で作られる。該スクリムは、典型的にはむしろ開放的な構造を持ち、十分な強さと該複数の板の物理的分離を提供するために、0.5 - 2mm (0.02 - 0.08インチ)のウェブ厚さを持つ。それは、ナノファイバー層を作るものとして上記したもの、と同様の材料で作られ得る。スクリムの1例は、Pureflowという名称で販売される軽量不織ポリプロピレンである。ナイロン、ポリプロピレン、及びポリエチレンで作られるような様々なメッシュスクリーンもまた使用され得る。接着剤粒子18は、ホットメルト接着剤、例えばLoctiteのHysol Spray Pac Polyshot、から調製され得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

本発明の多層複合材シートを、組み合わされたバッテリーペースト化紙/セパレーターとして使用することにより、幾つかの有利性が理解される。伝統的な厚いセパレーターを本発明のより薄いものに置き換えることによって得られる増加した電解液容量は、典型的には、バッテリーの能力を増加し、そして該付加容量は、典型的には、より良い板の濡れ及び増加した酸輸送によりバッテリーの性能を改善する。電気抵抗は、典型的に、該ナノファイバーウェブのより細かいマトリックスにより減少し、かくてより高い実用放電速度をもたらす。材料及びプロセスのコストは、典型的には、独立型の(stand-alone)セパレーターを生産し取り付けの必要性を除くことにより、顕著に減少する。

【 0 0 2 3 】

他の実施態様において、該多層複合材シート 10 の繊維状層 12 は、吸収性ガラスマットである。そのような構造は、ペースト化紙の使用を必要としない突き出し注型、によって調製される板のための、セパレーターとして特に有用であり得る。上記のように、該吸収性ガラスマットは、該バッテリーが横向き又は倒立して使用されるときに漏れを防ぐように、硫酸電解液を吸収する。しかし、該マットは、マットがセパレーターとして機能する必要が無い、その機能は該ナノファイバー層 14 により行われる、ので、伝統的な適用におけるよりもかなり薄くてもよい。これは、良好な性能を保持しつつバッテリーの物理的大きさを減らすことを可能にする。適切な吸収性ガラスマットは、ここに引用文献として含まれる米国特許 5,091,275 及び 7,144,633 に記載されている。

【 0 0 2 4 】

ある実施態様において、該吸収性ガラスマットは、硼珪酸ガラスファイバーを含む。ある実施態様において、該ガラスマットは、バッテリー集成の間は固まった、圧縮された状態で処理され得るが、後に該バッテリー板間の電解液中に漬けられると膨張する。そのようなマットは、ガラスマイクロファイバーで作られ、コロイダルシリカ粒子と硫酸塩を含む水性バインダー混合物で含浸され得る。含浸されたマットは、該塩が該シリカ粒子を凝固させるように乾燥され、圧縮され、それにより該マットが乾燥される間における該マット表面への該シリカ粒子の移行を防止する。該バインダーは、マットが乾燥する間中均一に分布され、より扱いが容易なように、該乾燥マットを固まった、圧縮された状態に保つ

【 0 0 2 5 】

ある実施態様において、該マットは、該電極板間の特定された間隔より若干狭く、また該ナノファイバー層及び該スクリム層のための場所を残すような厚さまで圧縮及び乾燥される。結果として、単一のマットは、集成プロセスの間該板間に該マットを圧縮するための複雑な装置を使用せずに、バッテリー内の各々の一對の電極板の間に置かれ得る。或いは、該マットは、図 5 に関連して以下に議論されるように、板の背中合わせの側に一對で置かれ且つ互いに接着するように、調製の間に形を付けられ得る。

【 0 0 2 6 】

該バッテリー電解液が該バインダーと接触すると、該塩が該電解液中に溶解し、該シリカ粒子を後に残す。これらは高い表面積を持ち、陽極と陰極との間の酸素輸送を容易にするための適切な表面化学を持つ。該バインダー塩が溶解すると、該マットは電極板の表面に対抗して膨張し該板間の空間を満たす。

【 0 0 2 7 】

多層複合材シートの製造

該複合材シートは様々な方法により調製され得、1つの模範的な方法に適した装置が図 1b に概略示される。該方法は繊維状層 12 のための紙の使用に関連して記載されるが、同様の方法は、代わりに吸収性ガラスマットが使用されても使用され得る。最初の段階は、ナノファイバーの高分子層を該バッテリーペースト化紙上に静電紡糸(electro-spinning)することを含む。次いで、化学的抵抗性の接着剤(例えば、ホットメルト接着剤、他のものも使用可能)のばらばらの液滴が該ナノファイバーの表面に堆積される。これは、空気スプレー機で行われ得、均一な膜というよりは微小なばらばらの接着剤液滴の堆積をも

10

20

30

40

50

たらず。接着剤の均一な膜を避けることにより、該ナノファイバー及び該付属したスクリムを通す好ましい透過性が保持される。最後に、該スクリムが、ロールにより、該紙/ナノファイバー集成物の移動するウェブ上に直接に適用され得、そして該最終複合材シートが引続きロールに巻き取られる。仕上がりロールは、次いで望ましい寸法にスリットされる。

【0028】

多層複合材シートを用いたバッテリー板

図5が注目され、それは、組み合わされたペースト化紙/セパレーターとして本発明の多層複合材シート10を組み込んだバッテリー板20を描く。該ペースト化紙/セパレーター10は、最初に、前もって水性酸化鉛ペースト22で被覆された鉛板(典型的には格子)24、の両側に適用され、紙側は該酸化鉛に接触している。これは、板製造の間中、該ペーストを該格子24に保持する。該板の4つの側面の内3つにおいて、両方のペースト化紙/セパレーター複合材シートは、それらが互いに密閉されて3つの側面において該板の周りを一体に囲むように、該格子の端部まで伸びている。

10

【0029】

これは、機械的密閉機(sealing machine)、熱密閉機(sealer)により行われ得、又はホットメルト密閉機(sealer)が、付加的な接着剤26を用いて該2つの複合材シートの外側端部を結合するのに用いられ得る。該接着剤は、任意の抗酸性タイプのものであり得、典型的には、該複数の層を統合するのに用いられるようなホットメルト接着剤である。結果物は、該板が3つの側面で囲まれ、4つめの側面は該板への電気的コネクタの取り付けが可能ないように開放されている、密閉され、物理的に独立した封筒状物(envelope)である。該板は、次いで、成形プロセスに先立って硬化(乾燥)される。成形の後、該板(電極)は、反対に荷電されたものが交互に配置され(alternated with)、該バッテリーハウジング中に置かれる。

20

【0030】

伝統的なセパレーターは、該板が今やスクリムとナノファイバー層からなる物理的に分離する複合材により覆われているので、必要がない。希硫酸が次いで添加され、該バッテリーは密閉される。ペースト化紙は、電解液中で時間と共に崩壊するが、化学的に抵抗性のナノファイバー層及びスクリムはそのまま留まり、非常に高いイオン交換を与えつつ、短絡を防止し続ける。同様に、繊維状層12が紙でなく吸収性グラスマットである場合、該ナノファイバー層14は、粒子ブリッジングを防ぐためのセパレーターとして働く。この場合、該複合材シートを互いに接着して調製される構造物は、該複合材を酸化鉛適用のためのペースト化紙として使用するというよりは、単に、既にペースト化され乾燥された板を覆うあい紙とされ(slipped over)得る。

30

【0031】

本発明の多層複合材シートは、組み合わされたバッテリーペースト化紙/セパレーターとして使用されるとき、幾つかの有利性を提供する。該重合体ナノファイバーウェブとスクリムとをペースト化紙と組み合わせることにより、粒子ブリッジングを防止するため該板を物理的に分離することが出来る透過性遮蔽が、該バッテリー板の製造の間に付加され得る。これは、該バッテリーを生産するとき該板間にセパレーターを取り付ける分離工程を除外する。該静電紡糸ウェブは、低密度、質量に対し大きい表面積、高い細孔容積、及び小さい孔径という利点を持つ。該スクリムは、比較的薄くても、該複合材シートに強度を提供する。独立型セパレーターのための必要性を無くすことにより、バッテリー容量は増加し、それにより、より多量の電解液及び比例するより高い能力及び放電速度を提供する。より大きい容量はまた、能力又は蓄電電位(storage potential)を犠牲にすること無しに、バッテリー全体の大きさを減らすことを可能にし得る。

40

【0032】

本発明は特定の実施態様を参照して説明され且つ記載されるが、本発明は示された詳説に限定されることは意図されていない。むしろ、本発明から離れること無しに、請求項と均等の範囲内で、様々な改変が詳細になされ得る。

50

【図 1 a】

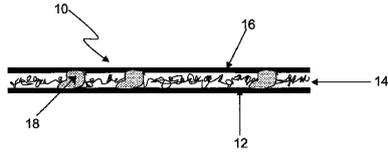


FIG. 1a

【図 1 b】

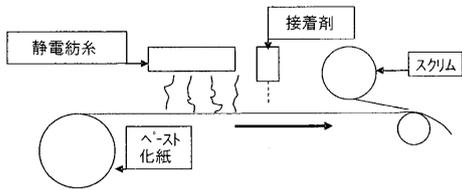


FIG. 1b

【図 2】

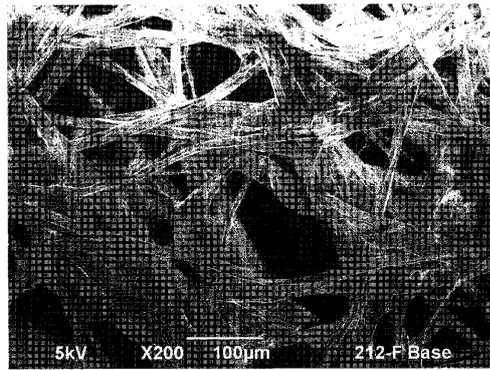


FIG. 2

【図 3】

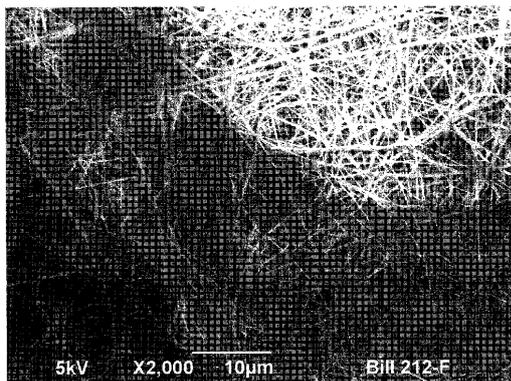


FIG. 3

【図 4】

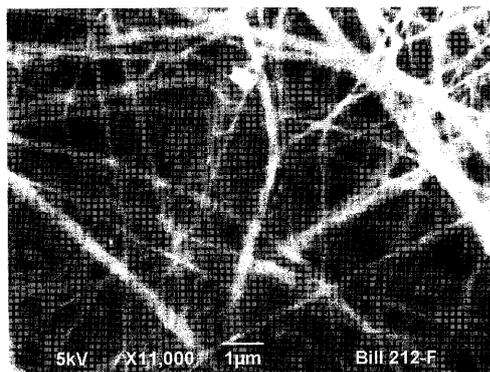


FIG. 4

【図 5】

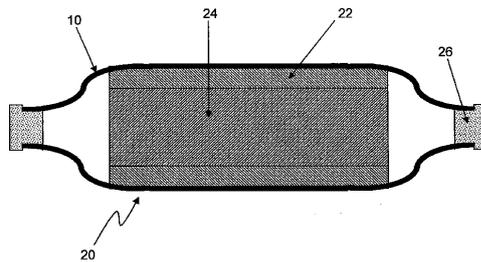


FIG. 5

フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ジャスティス, ウィリアム エヌ.

アメリカ合衆国, オハイオ 45690, ウェバリー, エリザベス レーン 308

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開2003-036831(JP, A)

特表2005-503649(JP, A)

特開平06-325745(JP, A)

特表平05-508049(JP, A)

特開2001-035470(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16

H01M 10/12